

MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONIC ESTER

Publication number: JP54046732

Publication date: 1979-04-17

Inventor: HAINRITSUHI KURIMU; HANSUUYOZEFU BUIISHIYU; HANSU
RUDORUFU

Applicant: BAYER AG

Classification:

- international: C07C69/06; C07C67/03; C07C68/06; C07C68/08; C07C69/08;
C07C67/00; C07C68/00; (IPC1-7): C07C68/06; C07C69/06

- european:

Application number: JP19780096281 19780809

Priority number(s): DE19772736063 19770810

Also published as:



EP0000880 (A1)

US4252737 (A1)

DE2736063 (A1)

EP0000880 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP54046732

Abstract of corresponding document: **US4252737**

A process for the production of aromatic carbonic acid esters by transesterifying a mixture of dimethylcarbonamate/methanol and a methanol-immiscible azeotrope former for methanol with phenols in the presence of transesterification catalysis.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

③公開特許公報 (A)

昭54—48732

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)4月17日
 C 07 C 69/06 16 C 781 7824—4H
 C 07 C 68/06 7824—4H 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

④芳香族炭酸エステルの製造方法

ルト・ブランデンブルガー・シエ
トラーセ28

①特 願 昭53—96281

②発 明 者 ハンス・ルドルフ

③出 願 昭53(1978)8月9日

ドイツ連邦共和国デー4150フレ
フエルト・ハイデン・シエトラ
ーセ9優先権主張 ④1977年8月10日⑤西ドイツ
(DE)⑥P2736063.0⑦発 明 者 ハインリッヒ・クリム
ドイツ連邦共和国デー4150クレ
フエルト・ハイデン・バウムシ
エトラーセ65⑧出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト同 ハンス・ヨゼフ・ブイシユ
ドイツ連邦共和国4150クレフエ

⑨代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1. [発明の名称]

芳香族炭酸エステルの製造方法

2. [特許請求の範囲]

1. エステル交換反応触媒の存在下にメタノールを除去しながら炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換することにより芳香族炭酸エステルを製造する方法において、炭酸ジメチル/メタノール及びメタノールに対するメタノールは非酸性の非触媒形成剤の混合物を使用し、そしてメタノール及び非触媒形成剤の混合物を反応期間中除去することを特徴とする方法。

2. 非触媒形成剤として飽和脂肪族C₃〜C₈-炭化水素又は醇炭化水素を主として含有するガソリン成分を使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 炭酸ジメチルが95〜10重量%の濃度を有

する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 該濃度が90重量%である特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. エステル交換反応を50℃〜250℃の範囲で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換することによる芳香族炭酸エステルの製造方法に関する。

炭酸基又はアモカリ金属化合物の存在下にフェノールによる脂肪族炭酸エステルのエステル交換は西ドイツ特許明細書第971,790号(=GB-A-PS 772,627):1,026,184(=GB-A-PS 808,488):1,026,956及び1,081,512(=GB-A-PS 808,488)から知られている。このようにして触媒作用を受けたエステル交換反応はそれらが十分に選択性で

はなく、従つて相当量の二酸化炭素が副反応において放出されるという欠点を有する。

西ドイツ公開公報第2,528,412号は、触媒としてルイス酸、たとえば遷移金属ハライド、又は対応するブロンキオン、アルコキオンもしくはアリアルキオン化合物の存在下に芳香族炭酸エステルを製造のためのエステル交換法を説明している。この方法において炭酸ジメチルが出発原料として使用される場合には、純粋な炭酸ジメチルを回収するために精巧な精製及び分離操作が先に行なわれなければならない(米国特許第2,803,301号; 西ドイツ特許第2,450,856号及び西ドイツ公開公報第2,607,603号)。これは、メタノールとの共沸物約30重量%が炭酸ジメチルの製造のための常用の方法において生成されるから(及び西ドイツ公開公報第2,515,665号/ 10である(米国特許第2,842,858号))。

従つて、この共沸混合物及び炭酸ジメチルとメ

タノールとの任意の他の混合物を使用することが本発明の1つの目的である。好ましくはメタノール中の炭酸ジメチルの濃度は50-100重量%に達する。好ましくは30重量%の共沸物が使用される。

本発明に従えば、この目的はメタノールに対するメタノールに非混和性の共沸物形成剤を使用することにより達成することができる。

従つて、本発明は、エステル交換反応の存在下にメタノールを同時に除去しながら炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換することにより芳香族炭酸エステルを製造する方法において炭酸ジメチル/メタノール及び/メタノールに非混和性の共沸物形成剤の混合物をこの反応に対して使用することを特徴とする方法に関する。

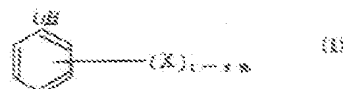
本発明の方法に好適な共沸物形成剤は、好ましくは、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン

及びイソオクタンの如き40℃~180℃の範囲の沸点を有する飽和脂肪族C₄~C₈炭化水素及び主として前記した炭化水素、たとえば石油エーテル、リグロイン及び軽ガソリンを含有する市販のガソリン留分、及び前記した炭化水素の混合物である。共沸物形成剤は出発炭酸ジメチル/メタノール混合物のメタノール及びエステル交換反応期間中に形成されたメタノールが除去され得るような量において使用される。共沸物形成剤の必要量は後々の共沸物組成の公知の表(Handbook of Chemistry and Physics 51巻、1970、Rubber Comp., Cleveland/Ohio)に見出すことができる。又は簡単な試験において決定することができる。通常の共沸物形成剤を使用することができるが、経済的理由でできるだけ低くすべきである。

本発明に言う方法を使用して、エステル交換反

応中に形成されたメタノール及び上記した炭化水素の1種から成る共沸物を分離除去することができることは、前記した炭化水素が炭酸ジメチルと共沸物混合物(azeotropic-boiling mixture)を形成することも又知られているけれども、驚くべきことである。本発明に言う方法がエステル交換反応の前に炭酸ジメチルを単離する必要なしでこれまでに知られた方法と本質的に同じ収率を与える。

本発明の方法における常用に好適なフェノールは好ましくは、下記一般式



(式中、Xは水素、C₁~C₄-アルキル基、ハロゲン原子、好ましくは塩基又はニトロ基を表わし、そして*は1又は2を表わす)

に対応する化合物である。

フェノール、 α 、 α 、 α -トリクロロフェノール、 α 、 α 、 α -
 三クロロフェノール、 α 、 α 、 α -トリフルオロフェノール、 α 、 α 、 α -
 三ブロモフェノール、 α 、 α 、 α -トリヨードフェノール、 α 、 α 、 α -
 三イソプロピルフェノール、 α 、 α 、 α -
 三メチルフェノール、 α 、 α 、 α -
 三エチルフェノール又は α 、 α 、 α -
 三プロピルフェノールを使用するのが特に好ま
 しい。

一般フェノールの代わり、アルキル基中に1
 ～4個の酸素原子を含むジヒドロキシジアリ
 ールアルカンの如きビスフェノール、たとえばビ
 スフェノールAを使用することも可能である。

好適な触媒は種々のエステル交換触媒である。
 この種の好ましい触媒はアルカリ金属化合物、た
 とえばリチウム、ナトリウム及びカリウム水酸化
 物、アルコラート、フェノラート、カルボキソレ
 ート及びカルボナートである。他の好ましい触媒
 は有機錫化合物、たとえばトリメチル錫アセター

ト、トリエチル錫ベンゾエート、トリブチル錫ア
 セテート、トリフェニル錫アセテート、ジブチル
 錫アセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオク
 チル錫ジラウレート、ジブチル錫ジイソステア
 トキントリブチル錫、メトキシトリブチル錫、
 フェノキシトリブチル錫、ジメチルジブチル錫、
 ジメチル錫グリコレート、ジエトキシジブチル錫、
 ジフェノキシジブチル錫、ジメトキシジフェニル
 錫、トリエチル錫水酸化物、トリフェニル錫水酸
 化物、ヘキサエチルスタノキサン、ヘキサブチ
 ルスタノキサン、テトラブチルジフェノキシスタ
 ノキサン、ジブチル錫オキソインド及びジオクチル錫
 オキソインド及びテトラブチルもしくはテトラフェニ
 ルチタネート類のチタン化合物である。

触媒は全体の反応混合物を基準として0.001
 ～20重量%の濃度で使用するのが好ましい。炭
 酸ジメチル対フェノールの重量比は広い範囲内で

変えることができ、1:99～99:1、好まし
 くは、1:9～9:1であることができる。この
 比は炭酸ジアリールフェニル又は炭酸ジアリールの
 何れが最終生成物中主になるかを決定する。

炭酸ジアリールの他に形成された炭酸メチルア
 リールは蒸留により容易に分離除去することがで
 き、そして新しいフェノールと反応させるか又
 は炭酸ジアリールの分離に続いて更に反応のため
 に戻すことができる。

反応温度は好ましくは50℃～250℃の範囲
 にあり、特に好ましくは100℃～200℃の範
 囲にある。反応は好ましくは1トル～20気圧の
 圧力下に行なわれ、そして更に好ましくは1～5
 気圧の圧力下に行なわれる。

本発明の方法は、比較的狭いカラムにおいて必
 要な反応温度でエステル交換反応混合物を加熱し、
 メタノールを共沸物形成剤と一緒に反応混合物が

ら、場合により不活性ガス液によって、放出され
 るにつれてメタノールを分離除去し、そして反応
 混合物中の両物質の濃度の減少に釣り合った量に
 おいてカラムの低い部分に炭酸ジメチルを共沸物
 形成剤とともに送り込むことにより行なうのが好
 ましい。

本発明の方法により得られた芳香族カーボネー
 トは公知方法により反応せしめてポリカーボネー
 トを形成させるか又は重合保護剤として使用する
 ことができる。

実 施 例

4) ガラスリングを充填した2.9mの高さの金属
 化カラムにおいて、フェノール940g(10モ
 ル)、30g炭酸ジメチル/メタノール共沸物
 (0.5モル)150g、 α -ヘプタン100g及
 びテトラブチルチタネート2gを、本質的にヘプ
 タン及びメタノールから成る2相共沸物を5gで

～59℃で除去できるような方法において加熱する。40時間の反応期間中、溜出したメタノール／ヘプタン混合物に相当する炭酸ジメチル及びヘプタンの量を溜め温度が160℃になるような方法でカラムの中程にて加える。このようにして、ヘプタン400gと炭酸ジメチル／メタノール340gの合計を使用し、これは炭酸ジメチル1.13モルに相当する。反応生成物を1ノートル高さのカラム中で分別する。メタノール、炭酸ジメチル及びヘプタンから成る最初の溜出物の後に、未反応フェノール887g、炭酸メチルフェニル308g及び炭酸ジフェニル325gを89～74℃／8トル、83～93℃／8トル及び146℃～／8トルにてそれぞれ溜出させる。従つて、反応したフェノールを基準とする芳香族カーボネートの収率は理論収率の94%にあたる。
 b) 2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-

特開第54-48732(公)
 プロパン400g(2.2モル)、8部分において説明した如くして製造されたジフェニルカーボネート47.3g(0.22モル)及びナトリウムメタレート0.098gの混合物を20トルの圧力下に210℃につつくりと加熱し、除去されたフェノールの大部分を除去する。次いで圧力を0.2トルに下げ、温度を1時間あたり250℃に増加させ、そして溜出物が殆んど獲得され得なくなる程粘稠になるまで、更に2時間の間にあたり280℃に増加させた。冷却すると、透明で無色且つ弾性プラスチックが得られる。このプラスチックは溜出物から加工して幾れた強度特性を有する形成品を形成することができる。

発 明 人 マイエル・ブチエンゲルンヤフト

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 孝 吉